

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



⑤1

Int. Cl.:

C 11 d, 7/42

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



⑤2

Deutsche Kl.:

23 e, 2

⑩

⑪

⑫

⑬

⑭

# Offenlegungsschrift 2032 768

Aktenzeichen: P 20 32 768.8

Anmeldetag: 2. Juli 1970

Offenlegungstag: 20. Januar 1972

Ausstellungspriorität: —

③0

Unionspriorität

③2

Datum: —

③3

Land: —

③1

Aktenzeichen: —

⑤4

Bezeichnung:

Lagerbeständiges, enzymhaltiges Wasch- und Waschhilfsmittel  
und Verfahren zu dessen Herstellung

⑥1

Zusatz zu: —

⑥2

Ausscheidung aus: —

⑦1

Anmelder:

Henkel & Cie GmbH, 4000 Düsseldorf

Vertreter gem. § 16 PatG: —

⑦2

Als Erfinder benannt:

Werner, Lothar, Dipl.-Chem. Dr., 4150 Krefeld;  
Verbeek, Hans, Dipl.-Chem. Dr., 4000 Düsseldorf;  
Löhr, Albrecht, Dipl.-Chem. Dr., 4033 Höselt

DT 2032768

Henkel & Cie GmbH

Patentabteilung  
Dr. Wa/Ml

2032768  
Düsseldorf, den 26.6.1970  
Henkelstr. 67

P a t e n t a n m e l d u n g

D 3717

"Lagerbeständiges, enzymhaltiges Wasch- und Waschhilfsmittel  
und Verfahren zu dessen Herstellung"

Enzyme, insbesondere Proteasen, finden ausgedehnte Anwendung in Wasch- und Waschhilfsmitteln. Mischt man solche Produkte üblichen Waschmitteln bei, so kann beim Lagern ein erheblicher Abbau der Enzymaktivität eintreten, insbesondere wenn Perverbindungen zugegen sind. Es sind schon verschiedene Vorschläge gemacht worden, die Stabilität der Enzyme durch Granulation mit anorganischen Salzen oder durch Umhüllen mit organischen Hüllsubstanzen zu verbessern. So wird in der britischen Patentschrift 1 151 748 vorgeschlagen, die Enzyme mithilfe von Wasser auf teilhydratisierte Salze, insbesondere teilhydriertes Pentanatriumtriphosphat aufzugranulieren. Ferner ist aus der belgischen Patentschrift 727 482 der Anmelderin ein Verfahren zur Herstellung körniger Waschmittel bekannt, bei dem man ein geschmolzenes, aus Enzym, Wasser und einem hydratisierbaren Salz, insbesondere Natriumsulfat oder Dinatriumhydrogenorthosphosphat, auf einen Teil des Waschmittelpulvers aufsprüht und die erhaltenen Granulate anschließend mit weiteren Waschmittelbestandteilen vermischt. In der niederländischen Patentanmeldung 67 16275 wird vorgeschlagen, Enzyme mit extrudierbaren Stoffen zu vermischen und diese Gemische im plastischen Zustand zu Nadeln, Flocken oder ähnlichen Gebilden zu verpressen oder sie im geschmolzenen Zustand zu versprühen. Als extrudierbare Stoffe werden Polyglykole, Polyglykoläther, Seifen, Olefinsulfonate, Fettsäure-N-methyltauride und sogenannte Quellungsmittel, wie Stärke, gelatinisierte Stärke, Gelatine und Cellulosederivate genannt. Das Extrudat wird mit weiteren Waschmittelkomponenten vermischt.

Die Enzyme weisen zwar in den auf diese Weise hergestellten Mitteln gegenüber nichtgranulierten Aufmischungen zunächst eine höhere Beständigkeit auf, doch setzt auch in diesen Fällen nach einigen Wochen ein stärkerer Rückgang der Enzymaktivität ein. Dies gilt insbesondere dann, wenn die Mittel unter vergleichsweise ungünstigen Bedingungen, wie Temperaturen über 25°C und hoher relativer Luftfeuchtigkeit gelagert werden. Die vorliegende Erfindung schafft hier eine wesentliche Verbesserung.

Gegenstand der Erfindung sind körnige, aus mindestens zwei getrennt hergestellten Pulverbestandteilen zusammengesetzte Wasch- und Waschhilfsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß

a) 0,5 bis 20 Gewichtsprozent der Pulverpartikel aus einem homogenen Gemisch folgender Zusammensetzung bestehen:

3 bis 30 Gewichtsteile eines Enzympräparates,

25 bis 75 Gewichtsteile des Natrium und/oder Kaliumsalzes eines Alkylschwefelsäureesters mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe,

10 bis 50 Gewichtsteile Stärke,

5 bis 20 Gewichtsteile Wasser,

b) 50 bis 99,5 Gewichtsprozent der Pulverpartikel aus enzymfreien Waschmittelbestandteilen bestehen, die mindestens eine Verbindung aus der Klasse der anionischen, nichtionischen und zwitterionischen oberflächenaktiven Waschaktivsubstanzen und mindestens eine Verbindung aus der Klasse der anorganischen und organischen nichtoberflächenaktiven Reinigungssalze sowie ggf. übliche Waschhilfsstoffe enthalten.

Vollwaschmittel enthalten darüberhinaus

c) 10 bis 40 Gewichtsprozent an wasserfreiem oder kristallwasserhaltigem Natriumperborat, vorzugsweise Natriumperborat-tetrahydrat.

2032768

Der unter a) genannte Pulverbestandteil, der im folgenden mit "1. Pulverkomponente" bezeichnet wird, liegt vorzugsweise in Form von Nadeln, Fäden, Flocken, Nudeln, Bändern, Pellets oder Körnern vor, die eine Teilchengröße von 0,1 bis 20 mm aufweisen können. Bei der Herstellung der Partikel geht man von einem plastifizierbaren Gemisch der Ausgangsstoffe aus, wobei sich jedoch empfiehlt, das Wasser nicht als gesonderten Mischungsbestandteil, sondern in Form einer wasserhaltigen Fettalkoholsulfatpaste bzw. als Feuchtigkeitsgehalt der übrigen Mischungsbestandteile, insbesondere der Stärke, einzusetzen. Ein Zusatz von Wasser beim Ansetzen des Gemisches ist lediglich dann angebracht, wenn die Plastifizierbarkeit des Gemisches aufgrund eines zu niedrigen Wassergehaltes der Ausgangsstoffe zu gering ist. Empfehlenswert ist die Anwendung einer Fettalkoholsulfatpaste mit einem Wassergehalt von 12 bis 25 Gewichtsprozent. Das Gemisch wird nach irgendeinem geeigneten Verfahren, vorzugsweise mittels kontinuierlich arbeitender Walz- oder Preßvorrichtungen, homogenisiert und zu den gewünschten Partikeln verpreßt und zerkleinert. Es können die bei der Herstellung von Seifen üblichen Strangpressen, Walzenstühle, Flockulierungs- und Mahlvorrichtungen verwendet werden. Ggf. ist durch Kühlung der Vorrichtungen dafür zu sorgen, daß die Temperatur des Gemisches während der Verarbeitung nicht über 80°C steigt und vorzugsweise zwischen 30 und 65°C liegt. Unter diesen Bedingungen tritt keine Minderung der Enzymaktivität ein.

Die in der 1. Pulverkomponente enthaltenen Alkylsulfate leiten sich von ggf. verzweigten, vorzugsweise jedoch geradkettigen, gesättigten Fettalkoholen bzw. deren Gemische mit einfach ungesättigten Fettalkoholen ab. Sie weisen vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoffatome auf und können natürlichen oder synthetischen Ursprungs, beispielsweise durch Reduktion aus nativen Fettsäuren und Fettsäuregemischen bzw. durch Olefinpolymerisation oder Oxosynthese erhalten worden sein. Von besonderem Interesse ist das Natriumsalz des Kokosfettalkohol-schwefelsäureesters.

109884/1509

BAD ORIGINAL

Als Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen und Amylasen bzw. deren Gemische infrage. Die Enzyme können tierischen und pflanzlichen Ursprungs, z.B. aus Verdauungsfermenten oder Hefen gewonnen sein, wie Pepsin, Pancreatin, Trypsin, Papain, Katalase und Diastase. Vorzugsweise werden aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis* und *Streptomyces griseus*, gewonnene enzymatische Wirkstoffe verwendet, die gegenüber Alkali, Perverbindungen und anionischen Waschaktivsubstanzen relativ beständig sind und auch bei Temperaturen zwischen 50° und 70°C noch nicht nennenswert inaktiviert werden.

Die Enzyme werden von den Herstellern, ggf. unter Zusatz von Verschnittmitteln, wie Natriumsulfat, Natriumchlorid, Alkaliphosphaten oder Alkalipolyphosphaten, auf einen bestimmten Aktivitätsgrad eingestellt. Üblich sind die Angaben in LVE/g (Löhlein-Volhard-Einheiten pro Gramm), IE (Internationale Einheiten) und DE/g (Delfter Einheiten pro Gramm). In der Technik wird die Aktivität vielfach in LVE/g angegeben, da die analytische Bestimmungsmethode, die dieser Kennzahl zugrundeliegt, vergleichsweise einfach durchzuführen ist. In den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmitteln soll die Enzymaktivität 100 - 5000, vorzugsweise 200 bis 2500 LVE/g betragen. Nach diesen Werten richtet sich auch die Menge des zu verarbeitenden Enzympräparates.

Die verwendete Stärke soll in Wasser quellfähig sein. Als geeignet hat sich beispielsweise Mais-, Reis-, Roggen- und Kartoffelstärke erwiesen, jedoch lassen sich auch andere quellfähige bzw. gelatinisierbare Stärkearten verwenden.

Die 1. Pulverkomponente kann noch weitere, die Plastifizierbarkeit des Gemisches bzw. die Enzymstabilität nicht vermindernde Beimengungen enthalten. Hierzu zählen insbesondere Farbstoffe oder Pigmente sowie Duftstoffe, mit denen die

Eigenfarbe bzw. der Eigengeruch des technischen Enzympräparates überdeckt werden können. Der Anteil des Farbstoffes liegt im allgemeinen zwischen 0,001 und 1 Gew.-%, der des Parfüms zwischen 0,01 und 2 Gew.-%. Ferner können Polyäthylenglykole vom mittleren Molekulargewicht 1000 bis 30 000 bzw. Polyglykoläther von geradkettigen, gesättigten oder einfach ungesättigten Fettalkoholen mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen anwesend sein. Beispiele hierfür sind die Polyglykoläther des Lauryl-, Myristyl-, Cetyl-, Stearyl- und Oleylalkohols sowie deren Gemische, wie sie aus Fettsäuregemischen natürlichen Ursprungs, beispielsweise Cocos- oder Talgfettsäuren oder Ölsäure enthaltenden Fettsäuregemischen gewonnen werden können. Die Zahl der an die Alkohole angelagerten Äthylenglykoläthergruppen beträgt 8 bis 50. Der Zusatz von Polyglykolen oder Polyglykoläthern kann die Lösungsgeschwindigkeit der Pulverpartikel in kaltem Wasser etwas erhöhen, jedoch soll ihr Anteil 20 Gewichts-% nicht übersteigen, da ein Zuviel unter Umständen die Lagerbeständigkeit der Enzyme beeinträchtigt.

Vorzugsweise weist die 1. Pulverkomponente die folgende Zusammensetzung auf:

5	bis 20	Gew.-%	Enzympräparat,
30	bis 65	"	Na-Kokosfettalkoholsulfat,
20	bis 40	"	Stärke,
8	bis 15	"	Wasser,
0,005 bis 2	"		Farb- und Duftstoffe.

Die in der angegebenen Weise hergestellte 1. Pulverkomponente kann ohne weitere Zwischenbehandlung, ggf. aber auch nach zwischenzeitlicher Lagerung mit weiteren pulverförmigen, beispielsweise durch Sprühtrocknung oder Granulierung verfestigten Wasch- und Reinigungsmittelkomponenten zugemischt werden. Diese zusätzlichen Wasch- und Reinigungsmittelkomponenten können als



einheitliches Gemisch vorliegen oder aus mehreren, getrennt hergestellten Pulverbestandteilen bestehen. Mindestens einer dieser Pulverbestandteile besteht aus der unter b) genannten Komponente, die im folgenden als "2. Pulverkomponente" bezeichnet wird. Die 2. Pulverkomponente kann ein Litergewicht von 300 bis 1000 g/Liter aufweisen. Das Gewichtsverhältnis zwischen der 1. und der 2. Pulverkomponente beträgt, je nach Anwendungsgebiet, im allgemeinen 1 : 10 bis 1 : 200, vorzugsweise 1 : 20 bis 1 : 100.

- 7 -

In der 2. Pulverkomponente können übliche anionische Waschrohstoffe vom Sulfonat- oder Sulfattyp enthalten sein. In erster Linie kommen Alkylbenzolsulfonate, beispielsweise n-Dodecylbenzolsulfonat, in Betracht, ferner Olefinsulfonate, wie sie beispielsweise durch Sulfonierung primärer oder sekundärer aliphatischer Monoolefine mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse erhalten werden, sowie Alkylsulfonate, wie sie aus n-Alkanen durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation und anschließende Hydrolyse bzw. Neutralisation oder durch Bisulfitaddition an Olefine erhältlich sind. Geeignet sind ferner  $\alpha$ -Sulfofettsäureester, primäre und sekundäre Alkylsulfate sowie die Sulfate von Äthoxylierten oder propoxylierten höhermolekularen Alkoholen. Weitere Verbindungen dieser Klasse, die ggf. in den Waschmitteln vorliegen können, sind die höhermolekularen sulfatierten Partialäther und Partialester von mehrwertigen Alkoholen, wie die Alkalisalze der Monoalkyläther bzw. der Monofettsäureester des Glycerinmonoschwefelsäureesters bzw. der 1,2-Dioxypropansulfonsäure. Ferner kommen Sulfate von Äthoxylierten oder propoxylierten Fettsäureamiden und Alkylphenolen sowie Fettsäuretauride und Fettsäureisäthionate infrage.

Weitere geeignete anionische Waschrohstoffe sind Alkaliseifen von Fettsäuren natürlichen oder synthetischen Ursprungs, z.B. die Natriumseifen von Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren. Als zwitterionische Waschrohstoffe kommen Alkylbetaine und insbesondere Alkylsulfobetaine infrage, z.B. das 3-(N,N-dimethyl-N-alkylammonium)-propan-1-sulfonat und 3-(N,N-dimethyl-N-alkylammonium)-2-hydroxypropan-1-sulfonat.

Die anionischen Waschrohstoffe können in Form der Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze sowie als Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triäthanolamin, vorliegen. Sofern die genannten anionischen und zwitterionischen Verbindungen einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest besitzen, soll dieser bevorzugt geradkettig sein und 8 bis 22 Kohlenstoffatome aufweisen. In den Verbindungen mit einem araliphatischen Kohlenwasserstoffrest enthalten die vorzugsweise unverzweigten Alkylketten im Mittel 6 bis 16 Kohlenstoffatome.

Als nichtionische oberflächenaktive Waschaktivsubstanzen kommen in erster Linie Polyglykolätherderivate von Alkoholen, Fettsäuren und Alkylphenolen infrage, die 3 bis 30 Glykoläthergruppen und 8 bis 20 Kohlenstoffatome im Kohlenwasserstoffrest enthalten. Besonders geeignet sind Polyglykolätherderivate, in denen die Zahl der Äthylenglykoläthergruppen 5 bis 15 beträgt und deren Kohlenwasserstoffreste sich von geradkettigen, primären Alkoholen mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen oder von Alkylphenolen mit einer geradkettigen, 6 bis 14 Kohlenstoffatome aufweisenden Alkylkette ableiten. Durch Anlagerung von 3 bis 15 Mol Propylenoxid an die letztgenannten Polyäthylenglykoläther oder durch Überführen in die Acetale werden Waschmittel erhalten, die sich durch ein besonders geringes Schaumvermögen auszeichnen.

Weitere geeignete nichtionische Waschrohstoffe sind die wasserlöslichen, 20 bis 250 Äthylenglykoläthergruppen und 10 bis 100 Propylenglykoläthergruppen enthaltenden Polyäthylenoxidaddukte an Polypropylenglykol, Äthylendi-aminopolypropylenglykol und Alkylpolypropylenglykol mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette. Die genannten Verbindungen enthalten üblicherweise pro Propylenglykol-Einheit 1 bis 5 Äthylenglykoleinheiten. Auch nichtionische Verbindungen vom Typ der Aminoxide und Sulfoxide, die ggf. auch Äthoxyliert sein können, sind verwendbar.

109884/1509

Die 2. Pulverkomponente kann kondensierte Phosphate, wie Pyrophosphate, Triphosphate, Tetraphosphate, Trimetaphosphate, Tetrametaphosphate sowie höherkondensierte Phosphate in Form der neutralen oder sauren Natrium- oder Kaliumsalze enthalten. Vorzugsweise wird Natriumtriphosphat und dessen Gemische mit Pyrophosphat verwendet. Weiterhin kommen Silikate in Frage, insbesondere Natriumsilikat, in dem das Verhältnis von  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$  1 : 3,5 bis 1 : 1 beträgt.

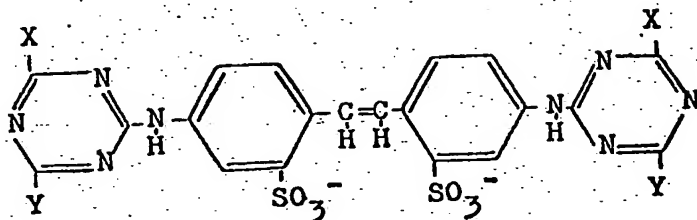
Die kondensierten Phosphate können auch ganz oder teilweise durch organische, reinigend wirkende, stickstoff- oder phosphorhaltige Komplexmierungsmittel ersetzt sein. Hierzu zählen die Alkali- oder Ammoniumsalze der Nitrilotriessigsäure, Äthylendiaminotetraessigsäure, Diäthylentriaminopentaessigsäure sowie die höheren Homologen der genannten Aminopolycarbonsäure. Geeignete Homologe können beispielsweise durch Polymerisation eines Esters, Amids oder Nitrils des N-Essigsäureaziridins und anschließende Verseifung zu carbonsauren Salzen oder durch Umsetzung von Polyaminen mit einem Molekulargewicht von 500 bis 100 000 mit chloressigsäuren oder bromessigsäuren Salzen in alkalischem Milieu hergestellt werden. Weitere geeignete Aminopolycarbonsäuren sind Poly-(N- $\beta$ -propionsäure)-äthylendimine vom mittleren Molekulargewicht 500 bis 200 000, die analog den N-Essigsäurederivaten erhältlich sind. Brauchbare phosphorhaltige Komplexmierungsmittel sind die Alkali- und Ammoniumsalze von Aminopolyposphonsäuren, insbesondere Aminotri-(methylenphosphonsäure), Äthylendiaminotetra-(methylenphosphonsäure), 1-Hydroxyäthan-1,1-diphosphonsäure, Methylendiphosphonsäure, Äthylendiphosphonsäure sowie der höheren Homologen der genannten Polyphosphonsäuren. Auch Gemische der vorgenannten Komplexmierungsmittel sind verwendbar.

Als Mischungsbestandteile kommen weiterhin Stoffe zur Regelung des pH-Wertes in Betracht, wie Bicarbonate, Carbonate, Borate und Hydroxide des Natriums oder Kaliums, ferner Säuren, wie Milchsäure und Zitronensäure. Die Menge der alkalisch reagierenden Stoffe einschließlich der Alkalisilikate und Phosphate soll so bemessen sein, daß der pH-Wert einer gebrauchsfähigen Lauge für Grobwäsche 9 bis 12 und für Feinwäsche 6 bis 9 beträgt.

Durch geeignete Kombination verschiedener oberflächenaktiver Waschrohstoffe bzw. Reinigungssalze untereinander können in vielen Fällen Wirkungssteigerungen, beispielsweise eine verbesserte Waschkraft oder ein vermindertes Schaumvermögen, erzielt werden. Derartige Verbesserungen sind beispielsweise möglich durch Kombination von anionischen mit nichtionischen und/oder zwitterionischen Verbindungen untereinander, durch Kombination verschiedener nichtionischer Verbindungen untereinander oder auch durch Mischungen von Waschrohstoffen gleichen Typs, die sich hinsichtlich der Anzahl der Kohlenstoffatome bzw. der Zahl und Stellung von Doppelbindungen oder Kettenverzweigungen im Kohlenwasserstoff unterscheiden. Ebenso können synergistisch wirkende Gemische anorganischer und organischer Aufbausalze verwendet bzw. mit den vorstehend genannten Gemischen kombiniert werden.

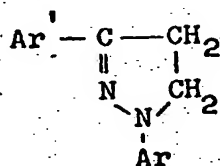
Weitere geeignete Mischungsbestandteile sind Vergrauungsinhibitoren, z.B. Natriumcelluloseglykolat, sowie die wasserlöslichen Alkalisalze von synthetischen Polymeren, die freie Carboxylgruppen enthalten. Hierzu zählen die Polyester bzw. Polyamide aus Tri- und Tetracarbonsäuren und zweiwertigen Alkoholen bzw. Diaminen, ferner polymere Acryl-, Methacryl-, Malein-, Fumar-, Itacon-, Citracon- und Aconitsäure sowie die Mischpolymerisate der genannten ungesättigten Carbonsäuren bzw. deren Mischpolymerisate mit Olefinen und Vinyläthern.

Geeignete optische Aufheller sind Derivate der Diamino-stilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze der Formel:



in der X und Y die folgende Bedeutung haben:  $\text{NH}_2$ ,  $\text{NH-CH}_3$ ,  $\text{NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{-N-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{N(CH}_2\text{-CH}_2\text{OH)}_2$ , Morpholino, Dimethylmorpholino,  $\text{NH-C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{NH-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{H}$ ,  $\text{OCH}_3$ , Cl, wobei X und Y gleich oder ungleich sein können. Besonders geeignet sind solche Verbindungen, in denen X eine Anilino- und Y eine Diäthanolamino- oder Morpholinogruppe darstellen.

Weiterhin kommen optische Aufheller vom Typ der Diarylpyrazoline nachstehender Formel infrage:



In dieser Formel bedeuten Ar und Ar' Arylreste, wie Phenyl, Diphenyl oder Naphtyl, die weitere Substituenten tragen können, wie Hydroxy-, Alkoxy-, Hydroxyalkyl-, Amino-, Alkylamino-, Acylamino-, Carboxyl-, Sulfonsäure- und Sulfonamidgruppen oder Halogenatome. Bevorzugt wird ein 1,3-Diarylpyrazolinderivat verwendet, in dem der Rest Ar eine p-Sulfonamidophenylgruppe und der Rest Ar' eine p-Chlorphenylgruppe darstellt. Weitere geeignete Weißtöner sind solche vom Typ der Naphthotriazolstilbensulfonate, Äthylenbis-benzimidazole, Äthylenbis-benzoxazole, Thiophenbis-benzoxazole, Dialkylaminocumarine und des Cyanoanthracens. Auch Gemische von optischen Aufhellern sind verwendbar.

Zur Verbesserung der Hautverträglichkeit und der Schaumbildung können Fettsäurealkylolamide, insbesondere  $C_{12}$ - $C_{18}$ -Fettsäuremono- und diäthanolamide eingesetzt werden. Mittel, die zur Verwendung in Trommelwaschmaschinen bestimmt sind, enthalten stattdessen bekannte schaumdämpfende Mittel, so z.B. gesättigte Fettsäuren oder deren Alkali-seifen mit 20 bis 24 Kohlenstoffatomen bzw. Triazinderivate, die durch Umsetzung von 1 Mol Cyanurchlorid mit 2 bis 3 Mol eines aliphatischen, geradkettigen, verzweigten oder cyclischen primären Monoamins oder durch Propoxylierung bzw. Butoxylierung von Melamin erhältlich sind. Während die Fettsäuren bzw. deren Seifen zusammen mit den übrigen Komponenten des 2. Pulverbestandteils vermischt und gemeinsam versprüht werden können, empfiehlt es sich, die Triazinderivate mit den festen Pulverbestandteilen oder einem derselben zu vereinigen, beispielsweise durch Vermischen, Granulieren oder Aufsprühen.

Zu den Verbindungen, die üblicherweise nicht in der 2. Pulverkomponente enthalten sind, da sie bei einer Sprühtrocknung teilweise inaktiviert werden und die den übrigen Waschmittelbestandteilen nachträglich zugemischt werden können, zählen die sauerstoffabgebenden Bleichmittel, wie Alkaliperphosphate, Harnstoffperhydrat und insbesondere Natriumperborat-tetrahydrat. In Vollwaschmitteln beträgt der Anteil des Perborats im allgemeinen 10 bis 40, vorzugsweise 20 bis 30 Gew.-%. Zwecks Stabilisierung der Perverbindungen können die Mittel Magnesiumsilikat enthalten.

Zur Textilwäsche bei Temperaturen unterhalb  $70^{\circ}\text{C}$  anzuwendende Mittel, sogenannte Kaltwaschmittel können Bleichaktivatoren, insbesondere Tetraacetylglykoluril, als weiteren Pulverbestandteil enthalten. Die aus dem Bleichaktivator oder aus der Perverbindung bestehenden Pulverpartikel können mit Hüllsubstanzen, wie wasserlöslichen Polymeren, Fettsäuren

oder aufgranulierten Salzen, wie Alkalisilikaten, Natriumsulfat oder Dinatriumhydrogenphosphat, überzogen sein, um eine Wechselwirkung zwischen der Perverbindung und dem Aktivator während der Lagerung zu vermeiden.

Die erfindungsgemäßen Wasch- und Waschlilmittel zeichnen sich durch günstige Pulvereigenschaften aus, d.h. sie sind gut schüttfähig und neigen nicht zum Zusammenbacken, Stäuben und Entmischen. Die Enzymaktivität bleibt über lange Zeit erhalten bzw. geht auch bei einer Lagerung unter ungünstigen klimatischen Bedingungen nur sehr langsam zurück. Sie übertreffen hierin alle bisher bekannten enzymhaltigen Waschmittelmische. Die Mittel eignen sich auch zur Anwendung in vollautomatischen Waschmaschinen, da sie sich in den Einspülvorrichtungen in kurzer Zeit rückstandslos auflösen.

Die aus mehreren Pulverbestandteilen zusammengesetzten Wasch- und Waschlilmittel können beispielsweise die folgende Zusammensetzung aufweisen, wobei die Angaben in Gewichtsprozent auf Trockensubstanz bezogen sind.

A) Einweich- und Vorwaschlilmittel

- |             |   |
|-------------|---|
| 1 bis 20 %  | 1. Pulverkomponente,                              |
| 70 bis 99 % | 2. Pulverkomponente, enthaltend 1 bis 25 %        |
|             | mindestens einer Verbindung aus der Klasse der    |
|             | anionischen und nichtionischen Waschaktivsubstan- |
|             | zen, 75 bis 99 % mindestens einer Verbindung aus  |
|             | der Klasse der Alkalimetallcarbonate, -silikate,  |
|             | -phosphate, -pyrophosphate und -trimetaphosphate, |
|             | 0 bis 10 % sonstige Waschlilmittelbestandteile,   |
|             | wie Vergrauungsinhibitoren, Stabilisatoren und    |
|             | Farbstoffe.                                       |



B) Schaumgedämpftes Maschinenwaschmittel

- 1 bis 20 % 1. Pulverkomponente,  
60 bis 90 % 2. Pulverkomponente, enthaltend 5 bis 30 %  
mindestens einer Verbindung aus der Klasse  
der anionischen, nichtionischen und zwitter-  
ionischen Waschaktivsubstanzen, 5 bis 50 %  
eines kondensierten Alkalimetallphosphats,  
0,5 bis 20 % eines Komplexmierungsmittels  
aus der Klasse der Aminopolycarbonsäuren  
und Polyphosphonsäuren, 0 bis 10 % Alkali-  
metallsilikat, 0,2 bis 3 % Vergrauungs-  
inhibitoren, 0,5 bis 3 % Schauminhibitoren  
und 0,1 bis 10 % nichtreinigende Zusatzstoffe  
insbesondere optische Aufheller, Farbstoffe,  
Magnesiumsilikat und Neutralsalze,  
10 bis 35 % Natriumperborat.

C) Kaltwaschmittel

- 1 bis 20 % 1. Pulverkomponente,  
40 bis 75 % 2. Pulverkomponente, enthaltend 5 bis 30 %  
mindestens einer Verbindung aus der Klasse der  
anionischen, nichtionischen und zwitterionischen  
Waschaktivsubstanzen, 5 bis 50 % eines konden-  
sierten Alkalimetallphosphats, 0,5 bis 20 %  
eines Komplexmierungsmittels aus der Klasse der  
Aminopolycarbonsäuren und Polyphosphonsäuren,  
0 bis 10 % Alkalimetallsilikat, 0,2 bis 3 %  
Vergrauungsinhibitoren, 0,5 bis 3 % Schauminhi-  
bitoren und 0,1 bis 10 % nichtreinigende Zusatz-  
stoffe, insbesondere optische Aufheller, Farb-  
stoffe, Magnesiumsilikat und Neutralsalze,  
10 bis 35 % Natriumperborat,  
5 bis 35 % Perborataktivator, insbesondere Tetraacetyl-  
glykoluril. 109884/1509

D) Reinigungsmittel

- |             |   |  |
|-------------|---|--|
| 0,5 bis 25  | % | 1. Pulverkomponente,                       |
| 75 bis 99,5 | % | 2. Pulverkomponente, enthaltend 1 bis 25 % |
- mindestens einer Verbindung aus der Klasse der anionischen, nichtionischen und zwitterionischen Waschaktivsubstanzen, 75 bis 99 % mindestens einer Verbindung aus der Klasse der Alkalimetallcarbonate, -silikate, -phosphate, -pyrophosphate, -triphosphate und -borate, 0 bis 10 % eines Komplexmierungsmittels aus der Klasse der Aminopolycarbonsäuren und Polyphosphonsäuren und 0 bis 5 % nichtreinigende Zusätze, insbesondere Farbstoffe, Hautschutzstoffe und Neutralsalze.

Die Erfindung ist nicht auf die vorgenannten Rezepturen beschränkt. Allgemein weist die 2. Pulverkomponente die folgende Zusammensetzung auf:

1 bis 30 Gew.-% mindestens einer Verbindung aus der Klasse der anionischen, nichtionischen und zwitterionischen Waschaktivsubstanzen,  
10 bis 70 Gew.-% mindestens eines nichtoberflächenaktiven Aufbausatzes aus der Klasse der Alkalimetallpolymerphosphate, -carbonate und -silikate sowie der Alkalimetallsalze von Aminopolycarbonsäuren und Polyphosphonsäuren,  
0,1 bis 25 Gew.-% sonstige Waschlfsstoffe aus der Klasse der optischen Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Schauminhibitoren, Stabilisatoren, Farb- und Duftstoffe.

BeispieleBeispiel 1

455 kg einer Fettalkoholsulfatpaste, bestehend aus 375 kg Natrium-Kokosfettalkoholsulfat (Kettenlänge der Fettalkohole  $C_{12}$  bis  $C_{18}$ , durchschnittliche Kettenlänge  $C_{13,5}$ ) und 80 kg Wasser, 365 kg Kartoffelstärke enthaltend 320 kg wasserfreie Stärke und 45 kg Wasser, 179 kg eines Enzympräparates (Alkalase <sup>®</sup> der Novo-Industri, Kopenhagen) mit einer Aktivität von 100 000 LVE/g sowie 1 kg eines Farbstoffes (Naphtolgrün BNS <sup>®</sup>) wurden in einem Schneckenmischer homogenisiert und mittels einer Strangpresse zu Nadeln von etwa 0,5 mm Dicke und etwa 4 bis 12 mm Länge verpreßt. Die Temperatur lag während des Verarbeitens bei ca. 40°C. Durch Vermischen mit einem durch Sprühtrocknung erhaltenen körnigen Waschmittelpulver (Schüttgewicht 550 g/Liter) und Natriumperborat wurde ein Vollwaschmittel folgender Zusammensetzung erhalten:

## 1. Pulverbestandteil:

2,0 % enzymhaltige Nadeln,

## 2. Pulverbestandteil:

8,5 % n-Dodecylbenzolsulfonat (Na-Salz),

3,5 % Oleylalkohol-Polyglykoläther,  
(9 Äthylenglykolgruppen),

3,0 % Na-Seife (Kokos-Talg 1 : 1),

2,0 % Behensäure,

42,0 % Pentanatriumtriphosphat,

1,5 % Mg-Silikat,

3,5 % Na-Silikat ( $Na_2O:SiO_2 = 1 : 3,3$ ),

1,2 % Na-Celluloseglykolat,

0,3 % optische Aufheller,

2,0 % Natriumsulfat,

5,5 % Wasser.

## 3. Pulverbestandteil:

25,0 % Natriumperborat-tetrahydrat

BAD ORIGINAL

109884/1509

- 17 -

Das Pulvergemisch zeigte während des Abfüllens und Transportes keine Neigung zum Entmischen. Während der Lagerung über 6 Monate bei 20°C und 70 % relativer Luftfeuchtigkeit trat kein Rückgang der Enzymaktivität ein. Die Ergebnisse der Lagerversuche in der Klimakammer sind in der Tabelle IV zusammengestellt.

#### Beispiel 2

Wie im Beispiel 1 beschrieben, wurden Gemische aus folgenden Bestandteilen hergestellt und zu Nadeln entsprechender Größe verarbeitet:

500 kg Na-Kokosfettalkoholsulfatpaste,  
enthaltend 410 kg Waschrohstoff und 90 kg Wasser,  
390 kg technische Kartoffelstärke, enthaltend 49 kg Wasser,  
100 kg des in Beispiel 1 verwendeten Enzympräparates,  
9,5 kg Parfümöl,  
0,5 kg Farbstoff (Naphtolgrün BNS<sup>®</sup> und Heliogenblau B<sup>®</sup>  
im Verhältnis 10 : 1).

Die Nadeln wurden dem in Beispiel 1 angegebenen Waschpulver-Perboratgemisch in einem Anteil von 3 Gew.-%, bezogen auf Gesamtmenge zugemischt. Auch dieses Gemisch zeichnete sich durch eine hervorragende Lagerbeständigkeit aus.

Beispiele 3 bis 6

In der vorbeschriebenen Weise wurden die folgenden Gemische zu nadelförmigen Extrudaten verarbeitet (Zahlenangaben in Gewichts-%):

Zusammensetzung der 1. Pulverkomponente	Beispiele			
	3	4	5	6
a) Na-Kokosfettalkohol- sulfat, wasserfrei	30	50	30	40
b) Stärke, wasserfrei	26	18	26	30
c) Enzympräparat	15	10	10	14
d) Wasser (Gesamtmenge)	18	16	16	15
e) Polyäthylenoxid (Mole- kulargewicht 20 000)	10	5	-	-
f) Kokosfettalkohol, 30-fach äthoxyliert	-	-	17	-
g) Parfüm, Farbstoff	1	1	1	1

Tabelle I

Die vorstehenden Extrudate wurden mit der in Beispiel 1 angeführten 2. und 3. Pulverkomponente vermischt, wobei der Anteil der 1. Komponente 2 Gew.-% betrug.

Weitere Beispiele für die Zusammensetzung der 2. Pulverkomponente sind in der Tabelle II zusammengestellt. Diesen Gemischen kann außerdem noch 10 bis 35 % Natriumperborat-tetrahydrat zugefügt werden.

Tabelle II

Bestandteile	Beispiele für die 2. Pulverkomponente (Angaben in Gew.-%)									
	A	B	C	D	E	F	G	H		
Na-n-Dodecylbenzolsulfonat	10	5	12	-	8	-	6	-		
C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub> - $\alpha$ -n-Olefin-sulfonat (Na-Salz)	-	-	-	15	8	-	6	7		
C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub> -Alkylsulfonat (Na-Salz)	-	5	-	-	5	-	-	10		
C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub> -Fettsäurepolyglycoläther (10 ÄO)	-	5	5	-	4	12	3	-		
Nonylphenolpolyglycoläther (9 ÄO)	5	-	-	10	-	12	-	5		
Na-Seife C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub>	10	10	5	-	-	-	4	6		
Na-Seife C <sub>20</sub> -C <sub>22</sub>	4	-	5	-	-	-	4	4		
Pentatriumtriphosphat	40	45	25	30	20	25	50	30		
Tetranatriumpyrophosphat	8	10	5	8	3	5	8	6		
Natriumsilikat	3	5	4	5	6	-	4	5		
Na-Celluloseglycolat	1,5	2	1,5	2	1,5	2	2	1,5		
Na-Aminotriacetat	-	1	20	10	25	-	-	5		
Na-Äthylendiaminotetraacetat	0,5	-	-	10	-	25	1	5		
Schaumdämpfungsmittel	-	0,5	-	0,5	0,5	-	-	0,4		
optische Aufheller	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,3	0,5		
Magnesiumsilikat	2	2	3	2	3	2,5	2,7	2,6		
Natriumsulfat, Natriumchlorid	10	3	7,5	1	8,5	10	2,5	5		
Wasser	5,5	8	6,5	6	7	6	6,5	7		

109884/1509

BAD ORIGINAL

Vergleichsversuche

Die gemäß Beispiel 1 bis 6 hergestellten Pulvergemische wurden in 500 g fassende Pappschachteln abgefüllt und in Klimakammern bei 30°C und 80 % relativer Luftfeuchtigkeit gelagert. Zum Vergleich wurden Gemische herangezogen, bei denen die 1. Pulverkomponente die in Tabelle III angegebene Zusammensetzung aufwies und in gleicher Weise, wie in Beispiel 1 beschrieben, zu Nadeln verarbeitet und der 2. und 3. Pulverkomponente zugemischt wurden. In einem weiteren Vergleichsversuch V 8 wurde das pulverförmige Enzympräparat zunächst mit trockenem Natriumsulfat vorgemischt und danach mit den übrigen pulverförmigen Waschmittelkomponenten vermengt. Die Gewichtsangaben in der Tabelle beziehen sich auf wasserfreie Substanz.

Die in der Tabelle IV zusammengestellten Ergebnisse der Lagerversuche belegen die technische Überlegenheit der erfindungsgemäßen Mittel.

Zusammensetzung der 1. Pulverkomponente	Vergleichsversuche						
	V1	V2	V3	V4	V5	V6	V7
Enzympräparat	10	20	10	10	10	15	10
Seife (Talg-Kokos)	70	-	-	-	-	-	-
Polyäthylenoxid (MG 20 000)	-	80	-	-	-	-	-
Polyäthylenoxid (MG 4 000)	-	-	81	-	-	-	-
Talgalkohol, 20-fach äthoxyliert	-	-	-	90	-	-	-
Kokosfettalkohol, 30-fach äthoxyliert	-	-	-	-	90	60	-
Kokosfettalkoholsulfat	-	-	-	-	-	-	75
Kartoffelstärke	-	-	-	-	-	25	-
Wasser	20	-	9	-	-	-	15

Tab. III

Beispiel      Enzymaktivität in % der Anfangsaktivität  
nach einer Lagerzeit von

	2	3	4	5	6	8 Wochen
1	96	90	80	76	73	67
2	100	90	82	78	70	65
3	100	100	80	67	57	50
4	85	70	65	60	60	58
5	100	80	70	58	50	45
6	100	92	80	65	60	60

V 1	30	18	10	-	-	-
V 2	40	25	12	-	-	-
V 3	80	64	45	31	15	-
V 4	23	-	-	-	-	-
V 5	20	-	-	-	-	-
V 6	20	-	-	-	-	-
V 7	47	32	22	-	-	-
V 8	5	-	-	-	-	-

Tab. IV



P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Körnige, aus mindestens zwei getrennt hergestellten Pulverbestandteilen zusammengesetzte Wasch- und Waschhilfsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß

a) 0,5 bis 20 Gewichtsprozent der Pulverpartikel aus einem homogenen Gemisch folgender Zusammensetzung bestehen:

- 3 bis 30 Gewichtsteile eines Enzympräparates,
- 25 bis 75 Gewichtsteile des Natrium und/oder Kaliumsalzes eines Alkylschwefelsäureesters mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe,
- 10 bis 50 Gewichtsteile Stärke,
- 5 bis 20 Gewichtsteile Wasser,

b) 50 bis 99,5 Gewichtsprozent der Pulverpartikel aus enzymfreien Waschmittelbestandteilen bestehen, die mindestens eine Verbindung aus der Klasse der anionischen, nichtionischen und zwitterionischen oberflächenaktiven Waschaktivsubstanzen und mindestens eine Verbindung aus der Klasse der anorganischen und organischen nichtoberflächenaktiven Reinigungssalze sowie ggf. übliche Waschhilfsstoffe enthalten.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie

c) 10 bis 40 Gewichtsprozent an wasserfreiem oder kristallwasserhaltigem Natriumperborat, vorzugsweise Natriumperborat-tetrahydrat enthalten.

3. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die unter (a) genannten Pulverpartikel aus einem homogenen Gemisch folgender Zusammensetzung bestehen:

- |             |               |                            |
|-------------|---------------|----------------------------|
| 5           | bis 20 Gew.-% | Enzympräparat,             |
| 30          | bis 65 "      | Na-Kokosfettalkoholsulfat, |
| 20          | bis 40 "      | Stärke,                    |
| 8           | bis 15 "      | Wasser,                    |
| 0,005 bis 2 | "             | Farb- und Duftstoffe.      |

BAD ORIGINAL

109884/1509

- 23 -

4. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die unter (a) genannten Partikel bis zu 20 Gewichtsteilen eines Polyäthylenglykols vom Molekulargewicht 1000 bis 30 000 enthalten.
5. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die unter (a) genannten Partikel bis zu 20 Gewichtsteilen an Polyglykoläthern von 10 bis 18 Kohlenstoffatome aufweisenden Fettalkoholen mit 8 bis 50 Äthylenglykoläthergruppen enthalten.
6. Mittel nach Anspruch 1, worin die unter b) genannte Komponente
- 1 bis 30 Gew.-% mindestens einer Verbindung aus der Klasse der anionischen, nichtionischen und zwitterionischen Waschaktivsubstanzen,
  - 10 bis 70 Gew.-% mindestens eines nichtoberflächenaktiven Aufbausalzes aus der Klasse der Alkalimetallpolymerphosphate, -carbonate und -silikate sowie der Alkalimetallsalze von Aminopolycarbonsäuren und Polyphosphonsäuren,
  - 0,1 bis 25 Gew.-% sonstige Waschhilfsstoffe aus der Klasse der optischen Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Schauminhibitoren, Stabilisatoren, Farb- und Duftstoffe enthält.
7. Mittel nach Anspruch 6, worin die Waschaktivsubstanzen bis zu 100 %, vorzugsweise 25 bis 70 % aus solchen vom Sulfonat- und bzw. oder Sulfattyp, bis zu 100 %, vorzugsweise 5 bis 40 % aus nichtionischen Verbindungen vom Polyglykoläthertyp und bis zu 100 %, vorzugsweise 10 bis 50 % aus Seife bestehen.
8. Mittel nach Anspruch 6, worin das Aufbausalz bis zu 100 %, vorzugsweise 25 bis 95 % aus Alkalimetalltriphosphaten und deren Gemischen mit Alkalimetallpyrophosphaten, bis zu 100 %, vorzugsweise 5 bis 50 % aus einem

2032768

Henkel & Cie GmbH

Seite 24 zur Patentanmeldung D 3717

Alkalimetallsalz eines Komplexmierungsmittels aus der Klasse der Polyphosphonsäuren, Nitrilotriessigsäure, Äthylendiaminotetraessigsäure und bis zu 100 %, vorzugsweise 5 bis 75 % aus mindestens einer Verbindung aus der Klasse der Alkalimetallsilikate und Alkalimetallcarbonate besteht.

BAD ORIGINAL

109884/1509

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**